

English Translation of JP07-312289

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of Unexamined Patent Application (A)

(11) Laid-Open No.: Hei 7-312289

(43) Laid-Open Date: November 28, 1995

(51) Int. Cl. ⁶	Discrimination Mark	JPO file number	FI
H 05 B 33/22			
C 09 K 11/06	Z	9280-4H	
G 09 F 9/30	365 C	7610-5G	

Request of Examination: not requested

The Number of Claims: 2 OL (16 pages in total)

(21) Application No.: Hei 6-103812

(22) Application Date: May 18, 1994

(71) Applicant: 000005968

Mitsubishi Chemical Corporation

2-5-2, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventor: Yoshiharu SATO

c/o Mitsubishi-kasei Corporation General Laboratory

1000, Kamoshida-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

(72) Inventor: Hiroyuki KANAI

c/o Mitsubishi-kasei Corporation General Laboratory

1000, Kamoshida-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

(74) Agent: Patent Attorney: Koji HASEGAWA

(54) [Title of the Invention] Organic Electroluminescent Element

(57) [ABSTRACT]

[Constitution] An organic electroluminescent element including, on a substrate, at least an organic hole transporting layer and an organic light-emitting layer that are sandwiched by an anode and a cathode, characterized in that the organic hole transporting layer is composed of a mixture of two or more aromatic amines, and that the organic light-emitting layer includes a mixture of an aluminum complex with an 8 - hydroxyquinoline as a ligand and a metal complex with an 8 - hydroxyquinoline as a ligand and a metal different from aluminum as a central metal.

[Advantageous Effect]

Since the specific compounds are mixed and used for each of the organic hole transporting layer and the organic light-emitting layer, large-area light sources without defects such as short circuits and matrix driving dot panels without defects in display can be obtained.

[Scope of Claims]

[Claim 1] An organic electroluminescent element comprising, on a substrate, at least an organic hole transporting layer and an organic light-emitting layer that are sandwiched by an anode and a cathode, characterized in that the organic hole transporting layer is composed of a mixture of two or more aromatic amines, and that the organic light-emitting layer includes a mixture of an aluminum complex with an 8 - hydroxyquinoline as a ligand and a metal complex with an 8 - hydroxyquinoline as a ligand and a metal different from aluminum as a central metal.

[Claim 2] The organic electroluminescent element according to Claim 1, wherein the metal different from aluminum is zinc, beryllium, or magnesium.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

The present invention relates to an organic electroluminescent element, and more specifically to a thin film device that emits light by applying an electric field to a light-emitting layer composed of an organic compound.

[0002]

[Prior Art] Conventionally, as a thin-film electroluminescent (EL) element, an EL element that has an inorganic material of a II-VI compound semiconductor, such as ZnS, CaS, or SrS, doped with Mn or a rare-earth element (Eu, Ce, Tb, Sm, or the like) that serves as a luminescent center is common. However, EL elements manufactured from the inorganic materials described above have the problems of:

- 1) alternating driving required (50 to 1000 Hz)
- 2) high driving voltage (to 200 V)
- 3) difficulty in full color (in particular, problems with the blue colors)
- 4) high cost of peripheral driving circuits.

[0003] However, in these days, EL elements using organic thin films have been developed in order to improve the problems described above. In particular, in order to enhance the luminous efficiency, the type of electrode is optimized for the purpose of improving the efficiency of carrier injection from the electrode, and the development of an organic electroluminescent element provided with an organic hole transporting layer

composed of an aromatic diamine and an organic light-emitting layer composed of an aluminum complex with an 8 - hydroxyquinoline (Appl. Phys. Lett., vol. 51, p. 913 (1987)) significantly improves the luminous efficiency, as compared with a conventional electroluminescent element using a single crystal such as anthracene, to approach practical characteristics.

[0004] In addition to the low molecular-weight materials as described above, polymer materials such as poly (p - phenylenevinylene) (Nature, Vol. 347, p. 539 (1990); Appl. Phys. Lett., Vol. 61, p. 2793 (1992)), poly [2-methoxy, 5 - (2' - ethylhexoxy - 1, 4 - phenylenevinylene)] (Appl. Phys. Lett., Vol. 58, p. 1982 (1991); Thin Solid Films, Vol. 216, p. 96 (1992); Nature, Vol. 357, p. 477 (1992)), and poly (3 - alkylthiophene) (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, p. L1938 (1991); J. Appl. Phys., Vol. 72, p. 564 (1992)) has been developed as materials for organic light-emitting layers, and an element in which low molecular-weight luminescent and electron-transfer materials are mixed in a polymer such as polyvinylcarbazole (Applied Physics, Vol. 61, p. 1044 (1992)) has been also developed.

[0005]

[Problem to be solved by the Invention] Since the organic layers have a quite thin film thickness of 1 μm or less in the organic electroluminescent elements disclosed so far, when the display area of the element is made larger or the number of dots is increased in a display panel that has a dot matrix structure, a short circuit occurs due to a film defect or dust to lead that light is not emitted by the whole in a large-area light source, or that a non-selected dot emits light or a non-selected row or column all emits light due to the occurrence of short-circuited dot in a dot matrix panel, in particular, in a simple matrix panel. Due to the reason described above, it is the actual situation that has big problems for applications of the organic electroluminescent elements to large-area displays and light sources.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In view of the above-described actual situation, keen examination of the inventors for the purpose of providing an organic electroluminescent element that is capable of inhibiting short circuit occurrence in the element in applications thereof to large-area light sources and display panels of a lot of dots has found that it is suitable that an organic hole transporting layer is composed of a mixture of at least two kinds of specific aromatic amine compounds and an organic light-emitting layer is composed of a mixture of specific metal complexes with 8 - hydroxyquinolines to lead to completion of the present invention.

[0007] More specifically, the subject matter of the present invention consists in an

organic electroluminescent element including, on a substrate, at least an organic hole transporting layer and an organic light-emitting layer that are sandwiched by an anode and a cathode, characterized in that the organic hole transporting layer is composed of a mixture of two or more aromatic amines, and that the organic light-emitting layer includes a mixture of an aluminum complex with an 8 - hydroxyquinoline as a ligand and a metal complex with an 8 - hydroxyquinoline as a ligand and a metal different from aluminum as a central metal.

[0008] An organic electroluminescent element according to the present invention will be described below in accordance with the accompanying drawings. FIG. 1 is a cross-sectional view schematically showing a structure example of an organic electroluminescent element according to the present invention, where reference numerals 1, 2, 3, 4, and 5 denote a substrate, an anode, an organic hole transporting layer, an organic light-emitting layer, and a cathode, respectively. The substrate 1 serves as a support for the organic electroluminescent element according to the present invention, for which a quartz or glass plate, a metal plate or metal foil, a plastic film or sheet, or the like is used. However, it is preferable to use a glass plate or a transparent synthetic resin substrate such as polyester, polymetaacrylate, polycarbonate, or polysulfone.

[0009] The anode 2 is provided on the substrate 1, which is typically composed of a metal such as aluminum, gold, silver, nickel, palladium, or tellurium; a metal oxide such as an indium and/or tin oxide; a copper iodide; carbon black; a conductive polymer such as poly (3 - methylthiophene); or the like. It is often the case that the anode is formed typically by sputtering, vacuum deposition, or the like. However, in the case of particles of a metal such as silver, a copper iodide, carbon black, particles of a conductive metal oxide, fine powder of a conductive polymer, and the like, the anode can be also formed by dispersing the particles, fine powder, or the like in an appropriate binder resin solution and applying the solution on the substrate. Further, in the case of a conductive polymer, a thin film can be formed directly on a substrate by electrolytic condensation or formed by coating on a substrate (Appl. Phys. Lett., vol. 60, p. 2711 (1992)). For the anode described above, different substances can also be laminated. The thickness of the anode 2 differs according to needed transparency. When transparency is needed, it is preferable that the visible light transmission is 60 % or more, preferably 80 % or more, and in this case, the thickness is typically on the order of 5 to 1000 nm, preferably on the order of 10 to 500 nm.

[0010] When no transparency is needed, the anode 2 may be the same as the substrate 1. In addition, for the anode described above, different substances can also be laminated.

In the example of FIG. 1, the anode 2 serves for hole injection, while the cathode 5 serves for injecting electrons into the organic light-emitting layer 4. For a material to be used as the cathode 5, the materials for the anode can be used. However, metals that have low work functions are preferable in order to carry out electron injection efficiently, and appropriate metals such as tin, magnesium, indium, aluminum, and silver; or alloys thereof are used. The cathode 5 typically has a film thickness on the same order as that of the anode 2. In addition, not shown in FIG. 1, the same sort of substrate as the substrate 1 can also be further provided on the cathode 5. However, it is necessary for the organic electroluminescent element that at least one of the anode 2 and the cathode 5 has good transparency. Accordingly, it is preferable that one of the anode 2 and the cathode 5 has a film thickness of 10 to 500 nm and desirably has good transparency.

[0011] The organic hole transporting layer 3 is provided on the anode 2, which is formed by using a compound that is capable of transporting holes from the anode toward the organic light-emitting layer efficiently between the electrodes with an electric field applied. The compound to be used for the organic hole transporting layer needs to be a material that has a high efficiency of injecting holes from the anode 2 and is capable of transporting the injected holes efficiently. Therefore, a compound is required which has a small ionization potential, even has a large hole mobility, further has great stability, and is not likely to produce impurities leading to traps in manufacturing and in use. As such a hole transporting compound, aromatic amine compounds and the like are cited which are represented by, for example, an aromatic diamine compound coupled with a tertiary aromatic amine unit such as 1, 1 - bis (4 - di - p - tolylamino)phenyl) cyclohexane (Japanese Patent Laid-Open No. 59-194393); an aromatic amine that includes two or more tertiary amines and has two or more fused aromatic rings substituted for nitrogen atoms, which is represented by 4, 4' - bis [N - 1 - naphthyl) - N- phenylamino] biphenyl (Japanese Patent Laid-Open No. 5-234681); an aromatic triamine that is a derivative of triphenylbenzene and has a starburst structure (U.S. Patent No. 4,923,774); an aromatic diamine such as N, N' - diphenyl - N, N' - bis (3 - methylphenyl) - (1, 1' - biphenyl) - 4, 4' - diamine (U.S. Patent No. 4,764,625); α , α , α' , α' - tetramethyl - α , α' - bis (4 - di - p - tolylamino)phenyl) - p - xylene (Japanese Patent Laid-Open No. 3-269084); a triphenylamine derivative that is sterically asymmetrical as a whole (Japanese Patent Laid-Open No. 4-129271); a compound that has a plurality of aromatic diamino groups substituted for pyrenyl groups (Japanese Patent Laid-Open No. 4-175395); an aromatic diamine that has a tertiary aromatic amine unit coupled with an ethylene group (Japanese Patent Laid-Open No. 4-264189);

an aromatic diamine that has a styryl structure (Japanese Patent Laid-Open No. 4-290851); a tertiary amine unit coupled with a thiophene group (Japanese Patent Laid-Open No. 4-304466); a starburst aromatic triamine (Japanese Patent Laid-Open No. 4-308688); a benzylphenyl compound (Japanese Patent Laid-Open No. 4-364153); a tertiary amine coupled with a florene group (Japanese Patent Laid-Open No. 5-25473); a triamine compound (Japanese Patent Laid-Open No. 5-239455); bisdipyridylaminobiphenyl (Japanese Patent Laid-Open No. 5-320634); a N, N, N - triphenylamine derivative (Japanese Patent Laid-Open No. 6-1972); an aromatic diamine that has a phenoxadine structure (Japanese Patent Application No. 5-290728); and a diaminophenylphenanthridine derivative (Japanese Patent Application No. 6-45669).

[0012] As a more important condition required for the compound to be used for the organic hole transporting layer, the formation of a stable amorphous thin film is cited. This is a condition required for suppressing occurrence of film defects in the organic hole transporting layer and further for stable operation of the organic electroluminescent element over long periods. Studies on degradation of an organic electroluminescent element by the inventors have found as one major cause that an organic hole injecting/transporting layer changes from a uniform film state to an island-shaped nonuniform state with time. For example, N, N' - diphenyl - N, N' - (3 - methylphenyl) - 1, 1' - biphenyl - 4, 4' - diamine (generally abbreviated as TPD) is made to be a thin film on the order of 200 nm in film thickness on a glass substrate by using a vacuum deposition method. This thin film is a uniform transparent film shortly after the deposition. However, in a month, the film being obscure is obviously observed even by visual observation. X-ray diffraction measurement for this obscure film has proved that the film is crystallized.

[0013] Since many organic compounds in solid states are molecular crystals like the above-described example, it is a commonly observed phenomenon that, even when a thin film is amorphous shortly after forming the thin film, the film is crystallized more as time goes by. In general, whether or not such crystallization occurs depends heavily on the molecular structure, and it is possible to design a hole transporting compound that is unlikely to crystallize by introducing a substituent (a carbazole group, a t-butyl group, a phenyl group, a biphenyl group, and the like) to be large steric hindrance or increasing the molecular weight (preferably 500 or more). However, there is a possibility that problems such as decreased hole mobility and coloring will occur. In addition, it seems to be difficult to completely prevent crystallization in a thin-film state even by such molecular design.

[0014] Keen examination of the inventors on a method for preventing crystallization in this thin-film state has found that crystallization can be prevented by mixing two or more aromatic amine compounds. It is believed that this is because crystallization force between identical compounds is weakened due to significant decrease in symmetry as a whole for a thin film composed of a mixture of two compounds. Further, the use the same type of aromatic amine compounds has the advantages that the mobility is little decreased even in a mixed state and traps are unlikely to be produced.

[0015] In the present invention, the organic hole transporting layer described above is composed of two or more aromatic amine compounds so that no crystallization occurs. As a result, a uniform thin film can be kept over a large area. The organic hole transporting layer according to the present invention is characterized by being composed of a mixture of two or more compounds selected from aromatic amine compounds preferably represented by the following general formulas (I) to (V).

[0016]

[Chemical Formula 1]

[0017] (In the formula, X¹ is a bivalent hydrocarbon residue that may have a substituent or direct binding, Ar¹, Ar², Ar³, and Ar⁴ are each independently an aryl group, a biphenyl group, or an aromatic heterocycle group that may have a substituent, and R¹, R², R³, and R⁴ are each independently a hydrogen atom; a halogen atom; a hydroxyl group; or a saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, an alkoxycarbonyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, a dialkylamino group, or a diarylamino group that each may have a substituent.)

[0018]

[Chemical Formula 2]

[0019] (In the formula, X² is a bivalent hydrocarbon residue or a carbonyl group that may have a substituent, Ar⁵, Ar⁶, Ar⁷, and Ar⁸ are each independently an aryl group, a biphenyl group, or an aromatic heterocycle group that may have a substituent, and R⁵, R⁶, R⁷, and R⁸ are each independently a hydrogen atom; a halogen atom; a hydroxyl group; or a saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, an alkoxycarbonyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, a dialkylamino group, or a diarylamino group that each may have a substituent.)

[0020]

[Chemical Formula 3]

[0021] (In the formula, Y and Z are each independently an oxygen atom or a sulfur atom, and R⁹ to R²² are each independently a hydrogen atom; a halogen atom; a hydroxyl group; or a saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group, an aromatic

hydrocarbon group, an alkoxy group, an aryloxy group, a dialxylamino group, or a diarylamino group that each may have a substituent.)

[0022]

[Chemical Formula 4]

[0023] (In the formula, A^9 to A^{12} are each independently an aryl group, a biphenyl group, or an aromatic heterocycle group that may have a substituent, and R^{21} to R^{27} are each independently a hydrogen atom; a halogen atom; a hydroxyl group; or a saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, an alkoxy carbonyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, a dialxylamino group, or a diarylamino group that each may have a substituent.)

[0024]

[Chemical Formula 5]

[0025] (In the formula, X^2 is a trivalent hydrocarbon residue that may have a substituent or a nitrogen atom, and Ar^{13} to Ar^{18} are each independently an aryl group, a biphenyl group, or an aromatic heterocycle group that may have a substituent.) In the general formula (I), X^1 is preferably an alkylene group that may have a substituent, such as $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, or $-CH_2CH_2CH_2-$; a cycloalkylene group such as a cyclohexylene group; an alkenylene group that may have a substituent, such as $-CH=CH-$, $-C(CH_3)=CH-$, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$, or $-CH=CH-CH=CH-$; an arylene group such as a phenylene group, a naphthylene group, or a phenanthrylene group that may have a substituent; or direct bonding. Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , and Ar^4 are preferably a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl group, a biphenyl group, a pyridyl group, or a thienyl group that may have a substituent, and the substituents are a halogen atom; an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methyl group or an ethyl group; an alkenyl group such as a vinyl group; an alkoxy carbonyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxycarbonyl group or an ethoxycarbonyl group; an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxy group or an ethoxy group; an aryloxy group such as a phenoxy group or a benzyloxy group; a dialkylamino group such as a diethylamino group or a diisopropylamino group.

[0026] R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are preferably a hydrogen atom; a halogen atom; a hydroxyl group; an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methyl group and an ethyl group; an α -haloalkyl group; an alkenyl group such as a vinyl group; an aromatic hydrocarbon group such as a phenyl group and a biphenyl group; an alkoxy carbonyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group; an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxy group and an ethoxy group; an aryloxy group such as a phenoxy group and a benzyloxy

group; a dialkylamino group such as a diethylamino group and a diisopropylamino group; or a diarylamino group such as a dibenzylamino group and a diphenylamino group, where the saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group, the aromatic hydrocarbon group, the alkoxy group, the aryloxy group, the dialkylamino group, and the diarylamino group may have a substituent.

[0027] Next, specific examples of the compound represented by the general formula (I) are listed in the following tables. However, the compound is not limited to these examples.

[0028]

[Table 1]

[0029]

[Table 2]

[0030]

[Table 3]

[0031] In the general formula (II), X^2 is preferably an alkylene group that may have a substituent, such as $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, or $-CH_2CH_2CH_2-$; a cycloalkylene group such as a cyclohexylene group; an alkenylene group that may have a substituent, such as $-CH=CH-$, $-C(CH_3)=CH-$, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$, or $-CH=CH-CH=CH-$; an arylen group such as a phenylene group, a naphthylene group, or a phenanthlene group that may have a substituent; or a bivalent carbonyl group, Ar^5 , Ar^6 , Ar^7 , and Ar^8 are preferably a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl group, a biphenyl group, a pyridyl group, or a thienyl group that each independently may have a substituent, and the substituents are a halogen atom; an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methyl group or an ethyl group; an alkenyl group such as a vinyl group; an alkoxycarbonyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxycarbonyl group or an ethoxycarbonyl group; an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxy group or an ethoxy group; an aryloxy group such as a phenoxy group or a benzyloxy group; a dialkylamino group such as a diethylamino group or a diisopropylamino group.

[0032] R^5 , R^6 , R^7 , and R^8 are preferably, each independently a hydrogen atom; a halogen atom; a hydroxyl group; an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methyl group and an ethyl group; an α -haloalkyl group; an alkenyl group such as a vinyl group; an aromatic hydrocarbon group such as a phenyl group and a biphenyl group; an alkoxycarbonyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group; an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxy group and an ethoxy group; an aryloxy group such as a phenoxy group and a benzyloxy group; a dialkylamino group such as a diethylamino group and a

diisopropylamino group; or a diarylamino group such as a dibenzylamino group and a diphenylamino group, where the saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group, the aromatic hydrocarbon group, the alkoxy group, the aryloxy group, the dialkylamino group, and the diarylamino group may have a substituent.

[0033] Next, major specific examples of the compound represented by the general formula (II) are listed in the following table. However, the compound is not limited to these examples.

[0034]

[Table 4]

[0035] In the general formula (III), preferably, Y and Z are an oxygen atom or a sulfur atom, and R^9 to R^{20} are a hydrogen atom; a halogen atom; a hydroxyl group; an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methyl group and an ethyl group; an α -haloalkyl group; an alkenyl group such as a vinyl group; an aromatic hydrocarbon group such as a phenyl group and a biphenyl group; an alkoxycarbonyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group; an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxy group and an ethoxy group; an aryloxy group such as a phenoxy group and a benzyloxy group; a dialkylamino group such as a diethylamino group and a diisopropylamino group; or a diarylamino group such as a dibenzylamino group and a diphenylamino group, where the saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group, the aromatic hydrocarbon group, the alkoxy group, the aryloxy group, the dialkylamino group, and the diarylamino group may have a substituent.

[0036] Next, major specific examples of the compound represented by the general formula (III) are listed in the following tables. However, the compound is not limited to these examples.

[0037]

[Table 5]

[0038]

[Table 6]

[0039] In the general formula (IV), A^9 , A^{10} , A^{11} , and A^{12} are preferably a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl group, a biphenyl group, a pyridyl group, or a thienyl group that may have a substituent, and as the substituent, a halogen atom; an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methyl group and an ethyl group; an alkenyl group such as a vinyl group; an alkoxycarbonyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group; an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxy group and an ethoxy group; an aryloxy group such

as a phenoxy group and a benzyloxy group; and a dialkylamino group such as a diethylamino group and a diisopropylamino group are cited.

[0040] R^{21} to R^{27} are preferably a hydrogen atom; a halogen atom; a hydroxyl group; an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methyl group and an ethyl group; an α -haloalkyl group; an alkenyl group such as a vinyl group; an aromatic hydrocarbon group such as a phenyl group and a biphenyl group; an alkoxycarbonyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group; an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxy group and an ethoxy group; an aryloxy group such as a phenoxy group and a benzyloxy group; a dialkylamino group such as a diethylamino group and a diisopropylamino group; or a diarylamino group such as a dibenzylamino group and a diphenylamino group, where the saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group, the aromatic hydrocarbon group, the alkoxy group, the aryloxy group, the dialkylamino group, and the diarylamino group may have a substituent.

[0041] Next, major specific examples of the compound represented by the general formula (IV) are listed in the following table. However, the compound is not limited to these examples.

[0042]

[Table 7]

[0043] In the general formula (V), X^3 is preferably $-CH=$; a benzene residue that has 1-, 3-, and 5-hydrogen atoms removed; a cyclohexane residue that has 1-, 3-, and 5-hydrogen atoms removed; or a nitrogen atom, Ar^{13} to A^{18} are preferably a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl group, a biphenyl group, a pyridyl group, or a thienyl group that may have a substituent, and as the substituent, a halogen atom; an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methyl group and an ethyl group; an alkenyl group such as a vinyl group; an alkoxycarbonyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group; an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxy group and an ethoxy group; an aryloxy group such as a phenoxy group and a benzyloxy group; a dialkylamino group such as a diethylamino group and a diisopropylamino group are cited.

[0044] Next, major specific examples of the compound represented by the general formula (V) are listed in the following table. However, the compound is not limited to these examples.

[0045]

[Table 8]

[0046] The organic hole transporting layer 3 described above is formed by laminating

the aromatic amine compounds on the anode 2 by a coating method or a vacuum deposition method. In the case of coating, a coating solution is prepared by adding and dissolving two or more kinds of aromatic amine compounds and if necessary, an additive such as a binder resin that traps no holes or an agent for improving coating properties such as a leveling agent, applied on the anode 2 by a method such as spin coating, and dried to form the organic hole transporting layer 3. As the binder resin, polycarbonates, polyarylates, polyesters, and the like are cited. When a large amount of binder resin is added, the hole mobility is decreased. Therefore, a small amount of binder resin is desirable, and preferably 50 weight% or less.

[0047] The film thickness of the organic hole transporting layer is typically 10 to 300 nm, and preferably 30 to 100 nm. In order to form this thin film uniformly, a vacuum deposition method is often used. In the vacuum deposition method, a method of deposition by heating two or more kinds of aromatic amine compounds, to be evaporation materials, mixed in advance at a predetermined mixing ratio, a simultaneous multiple deposition method of evaporating two or more aromatic amine compounds independently and controlling the composition of a film by the deposition rates of the respective evaporation sources, and the like are preferable.

[0048] As for the mixing ratio, for example in the case of mixing two aromatic amine compounds, it is preferable that one of the compounds be mixed at 1 to 50 weight% with respect to the other. In case of forming the above-described organic hole transporting layer, doping with metal complexes and/or metal salts with aromatic carboxylic acids (Japanese Patent Laid-Open No. 4-320484), benzophenone derivatives and thiobenzophenone derivatives (Japanese Patent Laid-Open No. 5-295361), or fullerenes (Japanese Patent Laid-Open No. 5-331458) as acceptors can be further carried out in concentrations of 10^{-3} to 10 weight% to generate holes as free carriers and result in low voltage driving.

[0049] The organic light-emitting layer 4 is provided on the organic hole transporting layer 3, which is formed by using a compound that is capable of transporting electrons from the cathode toward the organic hole transporting layer efficiently between the electrodes with an electric field applied. The compound to be used for the organic light-emitting layer 4 needs to be a compound that has a high efficiency of injecting electrons from the cathode 5 and is capable of transporting the injected electrons efficiently. Therefore, a compound is required which has a large electron affinity, even has an large electron mobility, further has great stability, and is not likely to produce impurities leading to traps in manufacturing and in use. In addition, the role of producing luminescence in recombination of a hole with an electron is also required for

the compound. Further, it is also important for the compound to provide a uniform thin-film shape without defects in making the area of the element larger as well as the organic hole transporting layer.

[0050] In the present invention, the main component of the organic light-emitting layer 4 is an aluminum complex with an 8 - hydroxyquinoline as a ligand, and the mixed component is a metal complex with an 8 - hydroxyquinoline as a ligand and a metal different from aluminum as a central metal. Here, the 8 - hydroxyquinolines include derivatives thereof. The structure formula of the above-described metal complex with the 8 - hydroxyquinoline as a ligand is represented by the following general formula (VI):

[0051]

[Chemical Formula 6]

[0052] In the general formula (VI), R^{31} to R^{36} are preferably a hydrogen atom; a halogen atom such as a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom; an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methyl group or an ethyl group; an α -hologalkyl group; an aralkyl group such as a benzyl group or a phenethyl group; a cyano group; a sulfonyl group; an amino group; a dimethylamino group; an alkoxy carbonyl group having a 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxy carbonyl group or an ethoxy carbonyl group; a carboxyl group; an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methoxy group or an ethoxy group; an α -hologalkoxy group; an aromatic hydrocarbon group such as a phenyl group, a naphthyl group, acenaphthyl group, or anthryl group; an aromatic heterocycle group such as a pyridyl group, a thienyl group, or a furyl group; or the like, and as a substituent substituted in the aromatic hydrocarbon group or the aromatic heterocycle group, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, such as a methyl group or an ethyl group; a lower alkoxy group such as a methoxy group; an aryloxy group such as a phenoxy group or a trioxy group; an arylalkoxy group such as a benzyloxy group; an aryl group such as a phenyl group or a naphthyl group; and a substituted amino group such as a dimethylamino group are cited. In particular, the hydrogen atom, the halogen atom such as a chlorine atom, the alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, or the alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms is preferably selected.

[0053] More preferably, R^{31} is selected from a hydrogen atom and an alkyl group such as a methyl group, R^{32} is a hydrogen atom, R^{33} is selected from a hydrogen atom; an alkyl group such as a methyl group or an ethyl group; and an alkoxy group such as a methoxy group, R^{34} and R^{35} are selected from a hydrogen atom; a halogen atom such as a chlorine atom or a bromine atom; a cyano group; and a sulfonyl group, and R^{36} is

selected from a hydrogen atom and an alkyl group such as a methyl group.

[0054] **M** is a metal atom, and **n** depends on the valence of the metal atom, where **n** is 2 in the case of a bivalent metal or 3 in the case of a trivalent metal. Preferred metals include zinc, beryllium, magnesium, calcium, strontium, cadmium, aluminum, gallium, indium, yttrium, scandium, and the like. The main component of the organic light-emitting layer 4 is an aluminum complex with an 8 - hydroxyquinoline as a ligand, and as the mixed component, a metal complex with two 8 - hydroxyquinolines coordinate is preferable for forming a uniform amorphous film, where zinc, beryllium, and magnesium are particularly cited as such a central metal.

[0055] Preferred specific examples of the aluminum complex as the main component include, but are not limited to, tris (8 - hydroxyquinolinolato) aluminum, tris (3, 4 - dimethyl - 8 - hydroxyquinolinolato) aluminum, tris (4 - methyl - 8 - hydroxyquinolinolato) aluminum, tris (4 - methoxy - 8 - hydroxyquinolinolato) aluminum, tris (4, 5 - dimethyl - 8 - hydroxyquinolinolato) aluminum, tris (4, 6 - dimethyl - 8 - hydroxyquinolinolato) aluminum, tris (5 - chloro - 8 - hydroxyquinolinolato) aluminum, tris (5 - bromo - 8 - hydroxyquinolinolato) aluminum, tris (5, 7 - dichloro - 8 - hydroxyquinolinolato) aluminum, tris (5 - cyano - 8 - hydroxyquinolinolato) aluminum, tris (5 - sulfonyl - 8 - hydroxyquinolinolato) aluminum, and tris (7 - n - propyl - 8 - hydroxyquinolinolato) aluminum.

[0056] Specific examples of the metal complex with a different metal from aluminum as a central metal, which is the mixed component, include, but are not limited to, bis (8 - hydroxyquinolinolato) zinc, bis (2 - methyl - 8 - hydroxyquinolinolato) zinc, bis (2, 4 - dimethyl - 8 - hydroxyquinolinolato) zinc, bis (2 - methyl - 5 - chloro - 8 - hydroxyquinolinolato) zinc, bis (2 - methyl - 5 - cyano - 8 - hydroxyquinolinolato) zinc, bis (3, 4 - dimethyl - 8 - hydroxyquinolinolato) zinc, bis (4, 6 - dimethyl - 8 - hydroxyquinolinolato) zinc, bis (5 - chloro - 8 - hydroxyquinolinolato) zinc, and bis (5, 7 - dichloro - 8 - hydroxyquinolinolato) zinc; bis (8 - hydroxyquinolinolato) beryllium, bis (2 - methyl - 8 - hydroxyquinolinolato) beryllium, bis (2, 4 - dimethyl - 8 - hydroxyquinolinolato) beryllium, bis (2 - methyl - 5 - chloro - 8 - hydroxyquinolinolato) beryllium, bis (2 - methyl - 5 - cyano - 8 - hydroxyquinolinolato) beryllium, bis (3, 4 - dimethyl - 8 - hydroxyquinolinolato) beryllium, bis (4, 6 - dimethyl - 8 - hydroxyquinolinolato) beryllium, bis (5 - chloro - 8 - hydroxyquinolinolato) beryllium, and bis (5, 7 - dichloro - 8 - hydroxyquinolinolato) beryllium; and bis (8 - hydroxyquinolinolato) magnesium, bis (2 - methyl - 8 - hydroxyquinolinolato) magnesium, bis (2, 4 - dimethyl - 8 - hydroxyquinolinolato) magnesium, bis (2 - methyl - 5 - chloro - 8 - hydroxyquinolinolato) magnesium, bis (2 - methyl - 5 - cyano - 8 -

hydroxyquinolinolato) magnesium, bis (3, 4 - dimethyl - 8 - hydroxyquinolinolato) magnesium, bis (4, 6 - dimethyl - 8 - hydroxyquinolinolato) magnesium, bis (5 - chloro - 8 - hydroxyquinolinolato) magnesium, and bis (5, 7 - dichloro - 8 - hydroxyquinolinolato) magnesium.

[0057] It is to be noted that the 8 - hydroxyquinolines to serve as the ligands of the aluminum complex that is the main component and the metal complex that is the mixed component may be identical or different. It is preferable that the mixed component to be mixed in the organic light-emitting layer have a concentration in the range of 1 to 80 weight%, in particular 10 to 50 weight%. The film thickness of the organic light-emitting layer is typically 10 to 200 nm, and preferably 30 to 100 nm.

[0058] In the present invention, a uniform element without defects over a large area can be obtained by the organic light-emitting layer composed of a mixture of an aluminum complex with an 8 - hydroxyquinoline as a ligand and a metal complex with an 8 - hydroxyquinoline as a ligand and a metal different from aluminum as a central metal. For the purposes of changing the luminescent color of an element in addition to improving the luminous efficiency thereof, for example, an aluminum complex with an 8 - hydroxyquinoline as a host material is also doped with a fluorescent dye for laser, such as a coumarin (J. Appl. Phys., Vol. 65, p. 3610 (1989)). Also in the present invention, the luminance property of the element can be more improved by doping the above-described organic light-emitting layer 4 with a further 10^{-3} to 10 weight% of organic fluorescent material such as a laser dye.

[0059] As the structure of the organic electroluminescent element according to the present invention, layered structures as described are cited, which are: an anode/an organic hole transporting layer/an organic light-emitting layer/a cathode; an anode/an organic hole transporting layer/an organic light-emitting layer/an electron transporting layer/a cathode; an anode/an organic hole transporting layer/an organic light-emitting layer/an interface layer/a cathode; an anode/an organic hole transporting layer/an organic light-emitting layer/an electron transporting layer/an interface layer/a cathode. In the above-described layered structures, the electron transporting layer is for further improving the efficiency of the element, and stacked on the organic light-emitting layer. The compound that is used for this electron transporting layer is required to facilitate electron injection from the cathode and have a further large electron transporting ability. As such an electron transporting material, oxadiazole derivatives such as:

[0060]

[Chemical Formula 7]

[0061]

[Chemical Formula 8]

[0062] (Appl. Phys. Lett., Vol. 55, p. 1489 (1989); Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, p. 1812 (1992)) and systems of those derivatives dispersed in resins such as PMMA (Appl. Phys. Lett., Vol. 61, p. 2793 (1992)), an n-type hydrogenated amorphous silicon carbide, an n-type zinc sulfate, an n-type zinc selenide, and the like are cited. The film thickness of the electron transporting layer is typically 5 to 200 nm, and preferably 10 to 100 nm.

[0063] In addition, likewise in the above-described layered structures, the interface layer is for improving the contact between the cathode and the organic layers, and an aromatic diamine compound (Japanese Patent Application No. 5-48075), a quinacridone compound (Japanese Patent Application No. 5-116204), a naphthalene derivative (Japanese Patent Application No. 5-116205), an organic silicon compound (Japanese Patent Application No. 5-116206), an organic phosphorous compound (Japanese Patent Application No. 5-116207), and the like are cited as the interface layer. The film thickness of the interface layer is typically 2 to 100 nm, and preferably 5 to 30 nm. Instead of providing the interface layer, a region containing the above-described interface layer material at 50 weight% or more may be provided near the interfaces between the cathode and the organic light-emitting layer and between the cathode and the electron transporting layer.

[0064] It is to be noted that the inverted structure from FIG. 1 is possible, namely, it is possible to stack the cathode 5, the organic light-emitting layer 4, the organic hole transporting layer 3, and the anode 2 in this order on a substrate, and as described above, it is also possible to provide an organic electroluminescent element according to the present invention between two substrates of which at least one has high transparency. In the same way, stacking can be also carried out for the inverted structures to each of the layered structures.

[0065]

[Examples] Next, the present invention will be described more specifically with examples. However, the present invention is not to be considered limited to the descriptions of the following examples unless the spirit thereof is exceeded.

Example 1

A simple matrix panel with an organic electroluminescent element that has the structure, as shown in FIG. 2, was manufactured by the following method.

[0066] A 120 nm transparent conductive film of an indium tin oxide (ITO) deposited on a glass substrate that have a size of 50 mm × 50 mm × 1 mm was processed by using photolithography and etching with a hydrochloric acid to manufacture thirty-two anode wirings (2a) and two ITO wiring portions (5b and 5c) for leading sixteen cathode

wirings. Each anode wiring was made to have a length of 33.2 mm, a width of 0.4 mm, and a pitch of 0.8 mm. Each cathode wiring leading portion was made to have a width of 0.4 mm and a pitch of 0.8 mm. The ITO substrate processed as described above was subjected to ultrasonic cleaning with acetone, washed with pure water, subjected to ultrasonic cleaning with isopropyl alcohol, dried with dry nitrogen, subjected to UV/ozone cleaning, then placed in a vacuum deposition apparatus, and an oil diffusion pump provided with a liquid-nitrogen trap was used to carry out evacuation until the vacuum in the apparatus was 2×10^{-6} Torr or less.

[0067] The following two kinds of an aromatic amine (I-11; Table 2) and an aromatic amine (I-2; Table 1) put in separate ceramic crucibles in advance as materials for an organic hole transporting layer were heated by a tantalum wire heater around the crucibles to carry out simultaneous dual deposition.

[0068]

[Chemical Formula 9]

[0069]

[Chemical Formula 10]

[0070] At this point, the temperature of the crucible for the aromatic amine (I-11) was controlled in the range of 170 to 180 °C, and the temperature of the crucible for the aromatic amine (I-2) was controlled in the range of 170 to 180 °C. At the vacuum of 9×10^{-7} Torr during the deposition, for a deposition time of 1 minute and 30 seconds, an organic hole transporting layer 60 nm in film thickness with the aromatic amine (I-2) mixed at 24 weight% was obtained. Next, the following two kinds of an aluminum complex (E1) with an 8 - hydroxyquinoline and a zinc complex (E2) put in separate ceramic crucibles in advance as materials for an organic light-emitting layer were heated by a tantalum wire heater around the crucibles to carry out simultaneous dual deposition.

[0071]

[Chemical Formula 11]

[0072]

[Chemical Formula 12]

[0073] At this point, the temperature of the crucible for the aluminum complex (E1) was controlled in the range of 220 to 230 °C, and the temperature of the crucible for the zinc complex (E2) was controlled in the range of 230 to 240 °C. At the vacuum of 8×10^{-7} Torr during the deposition, for a deposition time of 1 minute, an organic light-emitting layer 75 nm in film thickness with the zinc complex (E2) mixed at a concentration of 28 weight% was obtained. After stacking the organic layers by deposition, the

above-described element was taken out from the vacuum deposition apparatus, a stainless-steel shadow mask was attached to the element for providing sixteen cathode wirings, the element was placed in another vacuum deposition apparatus, and evaluation operation was carried out in the same way as in the case of depositing the organic layers. As the cathodes, alloy electrodes of magnesium and silver were deposited by simultaneous dual deposition to have a film thickness of 150 nm. The film with luster was obtained by using a molybdenum boat for the deposition at the vacuum of 6×10^{-6} Torr for a deposition time of 3 minutes and 30 seconds. The atomic ratio of magnesium and silver was 10 : 1.2. In this way, sixteen cathode wirings (5a) was manufactured. The cathode wirings were made to have a length of 26.8 mm, a width of 0.4 mm, and a pitch of 0.8 mm. FIGS.3 and 4 shows cross-sectional views of cross section structure of the above-described simple matrix panel along the lines X-X and Y-Y, respectively, where each cathode wiring is provided with a portion (5c) overlapped with the cathode wiring leading portion (5b) manufactured from the ITO in advance, and this portion (5c) provides contact.

[0074] Plus and minus direct-current voltages were applied respectively to each anode wiring (2) and cathode wiring of the thus manufactured simple matrix panel with the organic electroluminescent element to make each of 32×16 dots emit light, the number of defective dots was checked, and it was found that there was no defective dot at all, and the simple matrix panel was capable of character display and graphic display.

[0075] Comparative Example 1

A simple matrix panel with 32×16 dots was manufactured in the same way as in Example 1 but mixing no aromatic amine (I-11) in an organic hole transporting layer and no aluminum complex (E1) in an organic light-emitting layer, and it was found that the percentage of defective dots was 44 %. Non-selected line emitted light so that it was not possible to display meaningful characters.

[0076] The aromatic amine (I-11) was put in two ceramic crucibles, the aluminum complex (E1) was also put in two ceramic crucibles in the same way, and for each of an organic hole transporting layer and an organic light-emitting layer, the same compound was deposited from the two crucibles in different locations in a deposition apparatus to manufacture a simple matrix panel with 32×16 dots in the same way as described above. However, the number of defective dots was not improved.

[0077] Comparative Example 2

A simple matrix panel with 32×16 dots was manufactured in the same way as in Example 1 but forming an organic hole transporting layer by using only the aromatic amine (I-11), and it was found that the percentage of defective dots was 16 %. When

character display was carried out, unnecessary dots emitted light to result in fuzzy character display. This has proved that mixing only in the organic light-emitting layer is insufficient.

[0078] Comparative Example 3

A simple matrix panel with 32×16 dots was manufactured in the same way as in Example 1 but forming an organic light-emitting layer by using only the aluminum complex (E1), and it was found that the percentage of defective dots was 6 %. Although these defective dots are non light-emitting, no short circuit is completely caused, and it is believed that leakage only from the organic light-emitting layer is caused. As a result, when character display was carried out, only low-quality character display was obtained due to the non light-emitting dots. This has proved that mixing only in the organic hole transporting layer is insufficient.

[0079] Example 2

A simple matrix panel with 32×16 dots was manufactured in the same way as in Example 1 but using an aromatic amine (I-14) represented below in an organic hole transporting layer, instead of the aromatic amine (I-2), and it was found that no defective dot was produced at all.

[0080]

[Chemical Formula 13]

[0081] Example 3

A simple matrix panel with 32×16 dots was manufactured in the same way as in Example 1 but using a beryllium complex (E3) represented below in an organic light-emitting layer, instead of the zinc complex (E-2). It was found that no defective dot was observed at all.

[0082]

[Chemical Formula 14]

[0083]

[Effect of the Invention] According to an organic electroluminescent element of the present invention, an anode, an organic hole transporting layer, an organic light-emitting layer, and a cathode are sequentially provided on a substrate, and in addition, specific compounds are mixed and used for each of the organic hole transporting layer and the organic light-emitting layer. Therefore, large-area light sources without defects such as short circuits and matrix driving dot panels without defects in display can be obtained. Accordingly, the organic electroluminescent element according to the present invention is considered to be applied to the field of flat panel displays (for example, displays for OA computers and wall-hanging televisions), light sources making use of a feature as a

plane light emitter (for example, light sources for copying machines and facsimiles and backlight sources for liquid crystal displays and instruments), display boards, and marker lights, and provides great technical value.

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] a schematic cross-sectional view showing an example of an organic electroluminescent element according to the present invention

[FIG. 2] a plan view of a panel using an organic electroluminescent element according to the present invention

[FIG. 3] a cross-sectional view of FIG. 2 along the line X-X

[FIG. 4] a cross-sectional view of FIG. 2 along the line Y-Y

[Explanation of the Reference Numerals and Signs]

- 1 substrate
- 2 anode
- 2a anode wiring lines
- 3 organic hole transporting layer
- 4 organic light-emitting layer
- 5 cathode
- 5a cathode wiring lines
- 5b cathode wiring leading portion
- 5c overlap portion of the cathode with the cathode wiring leading portion
- 6 organic layer

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-312289

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/22				
C 0 9 K 11/06		Z 9280-4H		
G 0 9 F 9/30	3 6 5 C	7610-5G		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平6-103812

(22) 出願日 平成6年(1994)5月18日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 金井 浩之

神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【構成】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された有機正孔輸送層及び有機発光層を少なくとも有する有機電界発光素子であって、前記有機正孔輸送層が二つ以上の芳香族アミンの混合物からなり、かつ、前記有機発光層が、8-ヒドロキシキノリンを配位子とするアルミニウム錯体と、8-ヒドロキシキノリンを配位子としてアルミニウムとは異なる金属を中心金属とする金属錯体の混合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【効果】 有機正孔輸送層及び有機発光層に特定の化合物を混合して使用しているため、短絡等の欠陥のない大面積の光源や、表示欠陥のないマトリクス駆動形のドットパネルを得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された有機正孔輸送層及び有機発光層を少なくとも有する有機電界発光素子であって、前記有機正孔輸送層が二つ以上の芳香族アミンの混合物からなり、かつ、前記有機発光層が、8-ヒドロキシキノリンを配位子とするアルミニウム錯体と、8-ヒドロキシキノリンを配位子としてアルミニウムとは異なる金属を中心金属とする金属錯体の混合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 前記アルミニウムとは異なる金属が、亜鉛、ベリリウム又はマグネシウムであることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、薄膜型の電界発光（EL）素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素（Eu、Ce、Tb、Sm等）をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要（50～1000Hz）、
 - 2) 駆動電圧が高い（～200V）、
 - 3) フルカラー化が困難（特に青色が問題）、
 - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】 しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリア注入の効率向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンからなる有機正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体からなる有機発光層を設けた有機電界発光素子の開発（Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年）により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた電界発光素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】 上記のような低分子材料の他にも、有機発光層の材料として、ポリ（p-フェニレンビニレン）

（Nature, 347巻, 539頁, 1990年; Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年）、ポリ〔2-メトキシ、5-（2'-エチルヘキソキシ）-1,4-フェニレンビニレン〕（Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年; Thin Solid Films, 216巻, 96頁, 1992年; Nature, 357巻, 4

77頁, 1992年）、ポリ（3-アルキルチオフェン）（Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年; J. Appl. Phys., 72巻, 564頁, 1992年）等の高分子材料の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子（応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年）の開発も行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 これまでに開示されている有機電界発光素子では、有機層の膜厚が1μm以下と非常に薄いために、素子の表示面積を大きくしたり、ドットマトリクス構造の表示パネルでドット数を多くした場合、膜欠陥やゴミにより短絡箇所が発生し、大面積の光源では全体が発光せず、ドットマトリクスパネルでは、特に単純マトリクス型のパネルでは、短絡ドットの発生により選択されたドット以外のドットが光ったり、選択していない行や列がすべて光ったりすることが起きる。上述の理由から、有機電界発光素子の大量のディスプレイや光源への応用には大きな問題が存在するのが実状である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記実状に鑑み、大面積の光源や多数ドットの表示パネルへの応用において素子の短絡発生を抑制することができる有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、有機正孔輸送層が特定の芳香族アミン化合物の少なくとも二種類の混合物からなり、かつ、有機発光層が特定の8-ヒドロキシキノリン金属錯体の混合物からなることが好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明の要旨は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された有機正孔輸送層及び有機発光層を少なくとも有する有機電界発光素子であって、前記有機正孔輸送層が二つ以上の芳香族アミンの混合物からなり、かつ、前記有機発光層が、8-ヒドロキシキノリンを配位子とするアルミニウム錯体と、8-ヒドロキシキノリンを配位子としてアルミニウムとは異なる金属を中心金属とする金属錯体の混合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子に存する。

【0008】 以下、本発明の有機電界発光素子について添付図面に従い説明する。図1は本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は有機正孔輸送層、4は有機発光層、5は陰極を各々表わす。基板1は本発明の有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられるが、ガラス板や、ポリエステル、ポリメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホン等の透明な合成樹脂基板が好ましい。

【0009】 基板1上には陽極2が設けられるが、この

陽極としては通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物等の金属酸化物やヨウ化銅、カーボンブラック、あるいは、ポリ（３－メチルチオフェン）等の導電性高分子等により構成される。陽極の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多いが、銀等の金属微粒子あるいはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等の場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に塗布して形成することもできる（Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年）。上記の陽極は異なる物質で積層することも可能である。陽極２の厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上透過することが望ましく、この場合、厚みは、通常、5～1000nm、好ましくは10～500nm程度である。

【0010】不透明でよい場合は陽極２は基板１と同一でもよい。また、さらには上記の陽極を異なる物質で積層することも可能である。図１の例では、陽極２は正孔注入の役割を果たすものである。一方、陰極５は有機発光層４に電子を注入する役割を果たす。陰極５として用いられる材料は、前記陽極用の材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。陰極５の膜厚は通常、陽極２と同様である。また、図１には示してはいないが、陰極５の上にさらに基板１と同様の基板を設けることもできる。但し、陽極２と陰極５の少なくとも一方は透明性の良いことが有機電界発光素子としては必要である。このことから、陽極２と陰極５の一方は、10～500nmの膜厚であることが好ましく、透明性の良いことが望まれる。

【0011】陽極２の上には有機正孔輸送層３が設けられるが、有機正孔輸送層としては、電界を与えられた電極間において陽極からの正孔を効率よく有機発光層の方向に輸送することができる化合物より形成される。有機正孔輸送層に使用される化合物としては、陽極２からの正孔注入効率がよく、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料が必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらには安定性にすぐれ、トラップとなる不純物が製造時或使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。このような正孔輸送化合物としては、例えば、1, 1-ビス（４-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン等の３級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物（特開昭59-194393号公報）、4, 4'-ビス〔*N*-1-ナフチル〕-

N-フェニルアミノ〕ビフェニルで代表される２個以上の３級アミンを含み２個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン（特開平5-234681号公報）、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン（米国特許第4, 923, 774号）、*N*, *N*'-ジフェニル-*N*, *N*'-ビス（３-メチルフェニル）-（1, 1'-ビフェニル）-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン（米国特許第4, 764, 625号）、 α , α , α' , α' -テトラメチル- α , α' -ビス（４-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）-*p*-キシレン（特開平3-269084号公報）、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体（特開平4-129271号公報）、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物（特開平4-175395号公報）、エチレン基で３級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン（特開平4-264189号公報）、スチリル構造を有する芳香族ジアミン（特開平4-290851号公報）、チオフェン基で芳香族３級アミンユニットを連結したもの（特開平4-304466号公報）、スターバースト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ベンジルフェニル化合物（特開平4-364153号公報）、フルオレン基で３級アミンを連結したもの（特開平5-25473号公報）、トリアミン化合物（特開平5-239455号公報）、ビスジピリジルアミノビフェニル（特開平5-320634号公報）、*N*, *N*, *N*-トリフェニルアミン誘導体（特開平6-1972号公報）、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン（特願平5-290728号）、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体（特願平6-45669号）に示される芳香族アミン系化合物等が挙げられる。

【0012】有機正孔輸送層に用いられる化合物に要求されるさらに重要な条件として、安定な非晶質薄膜を形成することが挙げられる。このことは、有機正孔輸送層における膜欠陥の発生を抑制するために、さらには、有機電界発光素子が長期的にわたって安定に動作するために必要な条件である。本発明者が有機電界発光素子の劣化について検討した結果、一つの大きな原因として、有機正孔注入輸送層が時間とともに均一な膜状態から島状の不均一な状態に変化していることを見出した。例えば、*N*, *N*'-ジフェニル-*N*, *N*'-（３-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（通常TPDと略す）を真空蒸着法を用いて、ガラス基板上に膜厚200nm程度で薄膜化する。この薄膜は蒸着直後は透明で均一な膜であるが、1ヵ月後には目視でも明らかに膜の曇りが観察された。この曇った状態の膜のX線回折測定を行ったところ、結晶化していることが判明した。

【0013】上記の例のように、多くの有機化合物は固体状態では分子性結晶であるために、薄膜化した直後は

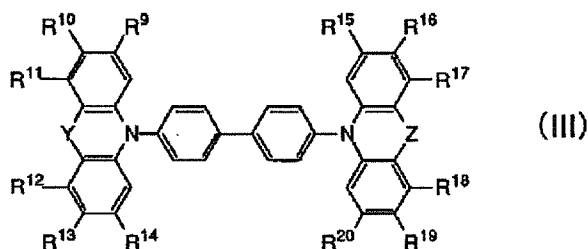
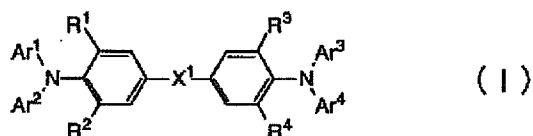
非晶質状態であったとしても、時間の経過とともに結晶化していくことはよくみられる現象である。一般に、このような結晶化が起きるかどうかは分子構造に大きく依存しており、大きな立体障害となる置換基（カルバゾール基、トープチル基、フェニル基、ビフェニル基等）を導入したり、分子量を大きく（好ましくは500以上）することにより、結晶化しにくい正孔輸送性化合物を設計することは可能ではあるが、正孔の移動度の低下や着色等の問題が発生する可能性がある。またこのような分子設計によっても薄膜状態での結晶化を完全に防ぐことは困難なことと思われる。

【0014】本発明者が、この薄膜状態での結晶化を防ぐ方法を鋭意検討した結果、二つ以上の芳香族アミン化合物を混合することにより結晶化を防げることを見出した。このことは、二つの化合物の混合物からなる薄膜では全体としての対称性が大きく低下するために、同一の化合物間で働く結晶化力が弱められるためと考えられる。さらに、同系統の芳香族アミン化合物を用いることにより、混合状態でも移動度の低下は少なく、トラップも発生しにくいという利点もある。

【0015】本発明では、上述の有機正孔輸送層が二つ以上の芳香族アミン化合物からなることにより、結晶化が起らず、その結果、均一な薄膜を大面積にわたって維持できる。本発明の有機正孔輸送層は、好ましくは、以下の一般式(I)から(V)で表される芳香族アミン化合物から選ばれる二つ以上の混合物からなることを特徴とする。

【0016】

【化1】



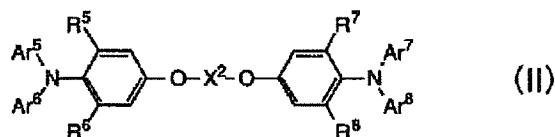
【0021】(式中、Y及びZは、各々独立して酸素原子又は硫黄原子を示し、R⁹からR²²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基又は、各々置換基を有していてもよい、飽和あるいは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基又は、ジアリールアミノ基を表す。)、

【0022】

【0017】(式中、X1は置換基を有していてもよい2価の炭化水素残基又は直接結合を示し、Ar¹、Ar²、Ar³及びAr⁴は、各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、ビフェニル基又は芳香族複素環基を示し、R¹、R²、R³及びR⁴は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基又は、各々置換基を有していてもよい、飽和あるいは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基又は、ジアリールアミノ基を表す。)、

【0018】

【化2】

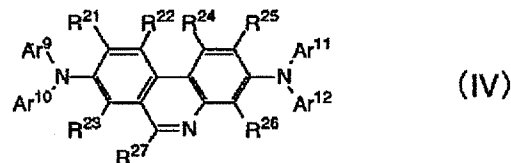


【0019】(式中、X²は置換基を有していてもよい2価の炭化水素残基又はカルボニル基を示し、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷及びAr⁸は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、ビフェニル基又は芳香族複素環基を示し、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基又は、各々置換基を有していてもよい、飽和あるいは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基又は、ジアリールアミノ基を表す。)、

【0020】

【化3】

【化4】

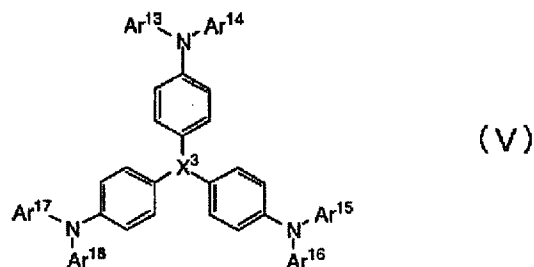


【0023】(式中、Ar⁹からAr¹²は、各々独立し

て、置換基を有していてもよいアリール基、ビフェニル基又は芳香族複素環基を示し、 R^{21} から R^{27} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基又は、各々置換基を有していてもよい、飽和あるいは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基又は、ジアリールアミノ基を表す。）、

【0024】

【化5】



【0025】（式中、 X^3 は置換基を有していてもよい3価の炭化水素残基又は窒素原子を示し、 Ar^{13} から Ar^{18} は、各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、ビフェニル基又は芳香族複素環基を示す。）。前記一般式(I)において、好ましくは、 X^1 は $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 等の置換基を有していてもよいアルキレン基；シクロヘキレン基等のシクロアルキレン基； $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)=CH-$ 、 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 、 $-CH=CH-CH=CH-$ 等の置換基を有していてもよいアルケニレン基；置換基を有していてもよいフェニレン基、ナフチレン基、フェナンスレン基等のアリーレン基又は直接結合であり、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4

は、好ましくは、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、ピリジル基、チエニル基を示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基である。

【0026】 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；水酸基；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基； α -ハロアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；フェニル基、ビフェニル基等の芳香族炭化水素基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基であり、飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基は置換基を有していてもよい。

【0027】次に前記一般式(I)で示される化合物の主な具体例を以下の表に示すが、これらに限定するものではない。

【0028】

【表1】

表 1

番号	X ¹	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(1-1)	直接結合					-H	-H	-H	-H
(1-2)	直接結合					-H	-H	-H	-H
(1-3)	直接結合					-H	-H	-H	-H
(1-4)	直接結合					-H	-H	-H	-H
(1-5)	直接結合					-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
(1-6)	直接結合					-H	-H	-H	-H
(1-7)	直接結合					-CH ₃	-H	-CH ₃	-H

【0029】

【表 2】

表 2

番号	X ¹	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(1-8)	直接結合					-H	-H	-H	-H
(1-9)	直接結合					-H	-H	-H	-H
(1-10)	直接結合					-H	-H	-H	-H
(1-11)	直接結合					-H	-H	-H	-H
(1-12)	直接結合					-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
(1-13)	直接結合					-H	-H	-H	-H

【0030】

【表 3】

表 3

番号	X ¹	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(1-14)	-CH=CH-					-H	-H	-H	-H
(1-15)	-CH=CH-					-H	-H	-H	-H
(1-16)	-CH=CH-					-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
(1-17)	-CH=CH-					-H	-H	-H	-H
(1-18)						-H	-H	-H	-H
(1-19)						-H	-H	-H	-H
(1-20)						-H	-H	-H	-H

【0031】前記一般式(II)において、好ましくは、X²は-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-等の置換基を有していてもよいアルキレン基；シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基；-CH=CH-、-C(CH₃)=CH-、-CH₂-CH=CH-C₂H₅-、-CH=CH-CH=CH-等の置換基を有していてもよいアルケニレン基；置換基を有していてもよいフェニレン基、ナフチレン基、フェナンスレン基等のアリーレン基、2価のカルボニル基を示し、Ar¹、Ar²、Ar³及びAr⁴は、好ましくは、各々独立して置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、ピリジル基、チエニル基を示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基である。

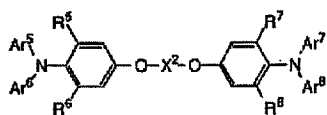
【0032】R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、好ましくは、各々独立して水素原子；ハロゲン原子；水酸基；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；α-ハロアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；フェニル基、ビフェニル基等の芳香族炭化水素基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基であり、飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基は置換基を有していてもよい。

【0033】次に前記一般式(II)で示される化合物の主な具体例を以下の表に示すが、これらに限定するものではない。

【0034】

【表4】

表 4



番号	X ²	Ar ⁵	Ar ⁶	Ar ⁷	Ar ⁸	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
(II-1)						-H	-H	-H	-H
(II-2)						-H	-H	-H	-H
(II-3)						-H	-H	-H	-H
(II-4)						-H	-H	-H	-H
(II-5)						-CH3	-H	-CH3	-H
(II-6)						-H	-H	-H	-H
(II-7)						-CH3	-H	-CH3	-H

【0035】前記一般式(III)において、好ましくは、Y及びZは酸素原子又は硫黄原子を示し、R⁹からR²⁰は水素原子；ハロゲン原子；水酸基；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；α-ハロアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；フェニル基、ピフェニル基等の芳香族炭化水素基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、

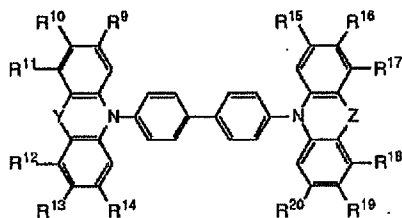
ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基であり、飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基は置換基を有していてもよい。

【0036】次に前記一般式(III)で示される化合物の主な具体例を以下の表に示すが、これらに限定するものではない。

【0037】

【表5】

表 5.



番号	Y	Z	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	R ²⁰
(III-1)	O	O	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(III-2)	O	O	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-H
(III-3)	O	O	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(III-4)	O	O	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₃
(III-5)	O	O	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H
(III-6)	O	O	-H	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-H	-H	-H
(III-7)	O	O	-Cl	-H	-H	-H	-H	-H	-Cl	-H	-H	-H	-H	-H
(III-8)	O	O	-OCH ₃	-H	-H	-H	-H	-H	-OCH ₃	-H	-H	-H	-H	-H

【0038】

表 6

【表 6】

番号	Y	Z	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	R ²⁰
(III-9)	O	O	-CH=CH ₂	-H	-H	-H	-H	-H	-CH=CH ₂	-H	-H	-H	-H	-H
(III-10)	O	O	-CF ₃	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	-H	-H	-H	-H	-H
(III-11)	O	O	-COCH ₃	-H	-H	-H	-H	-H	-COCH ₃	-H	-H	-H	-H	-H
(III-12)	O	O	-H	-N(CH ₃) ₂	-H	-H	-H	-H	-H	-N(CH ₃) ₂	-H	-H	-H	-H
(III-13)	S	S	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(III-14)	S	S	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-H
(III-15)	S	S	-H	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-H	-H	-H
(III-16)	S	O	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H

【0039】前記一般式(IV)において、好ましくは、A⁹、Ar¹⁰、Ar¹¹及びAr¹²は、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、ビリジル基、チエニル基であり、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基が挙げられる。

【0040】R²¹からR²⁷は、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；水酸基；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；α-ハロアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；フェニル基、ピフェニル基等の芳香族

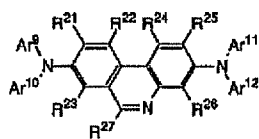
炭化水素基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基であり、飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基は置換基を有していてもよい。

【0041】次に前記一般式(IV)で示される化合物の主な具体例を以下の表に示すが、これらに限定するものではない。

【0042】

【表 7】

表 7



番号	Ar ⁹	Ar ¹⁰	Ar ¹¹	Ar ¹²	R ²¹	R ²²	R ²³	R ²⁴	R ²⁵	R ²⁶	R ²⁷
(IV-1)					-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(IV-2)					-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃
(IV-3)					-H	-H	-H	-H	-H	-H	
(IV-4)					-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H
(IV-5)					-H	-H	-H	-H	-H	-H	
(IV-6)					-H	-H	-H	-H	-H	-H	
(IV-7)					-H	-H	-H	-H	-H	-H	

【0043】前記一般式(V)において、好ましくは、X³は-CH=；1, 3, 5の位置の水素原子を除いたベンゼン残基；1, 3, 5の位置の水素原子を除いたシクロヘキサン残基；窒素原子であり、Ar¹³からAr¹⁸は、好ましくは、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、ビリジル基、チエニル基を示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボ

ニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基が挙げられる。

【0044】次に前記一般式(V)で示される化合物の主な具体例を以下の表に示すが、これらに限定するものではない。

【0045】

【表8】

表 8

番号	X ³	Ar ¹³ , Ar ¹⁵ , Ar ¹⁷	Ar ¹⁴ , Ar ¹⁶ , Ar ¹⁸
(V-1)			
(V-2)			
(V-3)			
(V-4)			
(V-5)			
(V-6)			
(V-7)			

【0046】既述の有機正孔輸送層3は、芳香族アミン化合物を、塗布法あるいは真空蒸着法により前記陽極2上に積層することにより形成される。塗布の場合は、2種類以上の芳香族アミン化合物と必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤等の添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピンコート法等の方法により陽極2上に塗布し、乾燥して有機正孔輸送層3を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50重量%以下が好ましい。

【0047】有機正孔輸送層の膜厚は通常10～300nm、好ましくは30～100nmである。このように薄い膜を一ように形成するためには、真空蒸着法がよく用いられる。真空蒸着法では、蒸発原料となる芳香族アミン化合物を2種類以上、予め所定混合比で混合したものを加熱して蒸着する方法や、2つ以上の芳香族アミン化合物を独立に蒸発させて、膜の組成は各蒸発源の蒸着速度で制御する多元同時蒸着方法等が好ましい。

【0048】混合の比率は、例えば2つの芳香族アミン化合物を混合する場合では、一方の化合物が他方の化合

物に対して1～50重量%で混合されることが好ましい。上記有機正孔輸送層を形成する場合、さらに、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/又は金属塩（特開平4-320484号公報）、ベンゾフェノン誘導体及びチオベンゾフェノン誘導体（特開平5-295361号公報）、フラレン類（特開平5-331458号公報）を10-3から10重量%の濃度でドーブして、フリーキャリアとしての正孔を生成させ、低電圧駆動とすることが可能である。

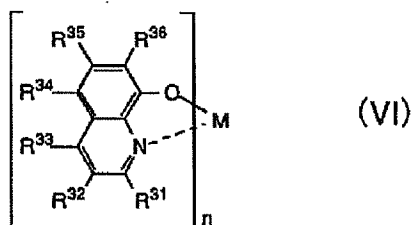
【0049】有機正孔輸送層3の上には有機発光層4が設けられるが、有機発光層4は、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく有機正孔輸送層の方向に輸送することができる化合物より形成される。有機発光層4に用いられる化合物としては、陰極5からの電子の注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れたトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。また、正孔と電子の再結合の際に発光をもたらす役割も求められる。さらに、均一で欠陥のない薄膜形状を与えることも、有機正孔輸送層と同様に、素子の

大面積化において重要である。

【0050】本発明においては、有機発光層4の主成分は8-ヒドロキシキノリンを配位子とするアルミニウム錯体であり、混合する成分は8-ヒドロキシキノリンを配位子してアルミニウムとは異なる金属を中心金属とする金属錯体である。ここで、8-ヒドロキシキノリンはその誘導体を含む。上記の8-ヒドロキシキノリンを配位子とする金属錯体の構造式を以下の一般式(VI)に示す：

【0051】

【化6】



【0052】上記一般式(VI)において、 R^{31} ないし R^{36} は、好ましくは、水素原子；塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基； α -ハロアルキル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；シアノ基；スルフォニル基；アミノ基、ジメチルアミノ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；カルボキシ基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基； α -ハロアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基、アセナフチル基、アントリル基等の芳香族炭化水素基；ピリジル基、チエニル基、フリル基等の芳香族複素環基等を示す。これらの芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基に置換する置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；メトキシ基等の低級アルコキシ基；フェノキシ基、トリオキシ基等のアリールオキシ基；ベンジロキシ基等のアリールアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；ジメチルアミノ基等の置換アミノ基等が挙げられる。特に好ましくは、水素原子、塩素原子等のハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基が選ばれる。

【0053】さらに好ましくは、 R^{31} は水素原子、メチル基等のアルキル基から、 R^{32} は水素原子、 R^{33} は水素原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基等のアルコキシ基から、 R^{34} 及び R^{35} は水素原子；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；シアノ基；スルフォニル基から、 R^{36} は水素原子、メチル基等のアルキル基から各々選ばれる。

【0054】Mは金属原子を表し、nは金属原子の価数により、2価の金属の場合は2を、3価の金属の場合は3を示し、好ましい金属としては亜鉛、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウ

ム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、スカンジウム等が挙げられる。有機発光層4の主成分は、8-ヒドロキシキノリンを配位子とするアルミニウム錯体であり、混合する成分としては、8-ヒドロキシキノリンが2配位となる金属錯体が均一な非晶質膜を形成するために好ましく、このような中心金属としては、特に亜鉛、ベリリウム、マグネシウムが挙げられる。

【0055】主成分であるアルミニウム錯体の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない：トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、トリス(3,4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、トリス(4-メトキシ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、トリス(4,5-ジメチル-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、トリス(4,6-ジメチル-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、トリス(5-クロロ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、トリス(5-ブromo-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、トリス(5-シアノ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、トリス(5-スルフォニル-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、トリス(7-n-プロピル-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム。

【0056】混合成分であるアルミニウムと異なる金属を中心金属とする金属錯体の具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない：ビス(8-ヒドロキシキノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリノラト)亜鉛、ビス(2,4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-5-クロロ-8-ヒドロキシキノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリノラト)亜鉛、ビス(3,4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリノラト)亜鉛、ビス(4,6-ジメチル-8-ヒドロキシキノリノラト)亜鉛、ビス(5-クロロ-8-ヒドロキシキノリノラト)亜鉛、ビス(5,7-ジクロロ-8-ヒドロキシキノリノラト)亜鉛；ビス(8-ヒドロキシキノリノラト)ベリリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリノラト)ベリリウム、ビス(2,4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリノラト)ベリリウム、ビス(2-メチル-5-クロロ-8-ヒドロキシキノリノラト)ベリリウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリノラト)ベリリウム、ビス(3,4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリノラト)ベリリウム、ビス(4,6-ジメチル-8-ヒドロキシキノリノラト)ベリリウム、ビス(5-クロロ-8-ヒドロキシキノリノラト)ベリリウム、ビス(5,7-ジクロロ-8-ヒドロキシキノリノラト)ベリリウム；ビス(8-

ヒドロキシキノリノラト) マグネシウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリノラト) マグネシウム、ビス(2, 4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリノラト) マグネシウム、ビス(2-メチル-5-クロロ-8-ヒドロキシキノリノラト) マグネシウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリノラト) マグネシウム、ビス(3, 4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリノラト) マグネシウム、ビス(4, 6-ジメチル-8-ヒドロキシキノリノラト) マグネシウム、ビス(5-クロロ-8-ヒドロキシキノリノラト) マグネシウム、ビス(5, 7-ジクロロ-8-ヒドロキシキノリノラト) マグネシウム。

【0057】尚、主成分であるアルミニウム錯体と混合成分である金属錯体の配位子となる8-ヒドロキシキノリンは、同じであっても、異なってもよい。混合成分が有機発光層に混合される濃度としては、1~80重量%の範囲が好ましく、特に、10から50重量%が好ましい。有機発光層4の膜厚は、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmである。

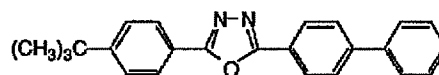
【0058】本発明においては、有機発光層が8-ヒドロキシキノリンを配位子とするアルミニウム錯体と、8-ヒドロキシキノリンを配位子とするアルミニウムとは異なる金属を中心金属とする金属錯体の混合物とすることにより、大面積にわたって均一で欠陥のない素子を得ることができる。素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリ

ンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)も行われている。本発明においても、上記の有機発光層4にレーザ色素等の有機蛍光体をさらに10⁻³~10重量%ドーピングすることにより、素子の発光特性をより一層向上させることができる。

【0059】本発明の有機電界発光素子の構造としては、以下に示すような層構成のものが挙げられる：陽極/有機正孔輸送層/有機発光層/陰極、陽極/有機正孔輸送層/有機発光層/電子輸送層/陰極、陽極/有機正孔輸送層/有機発光層/界面層/陰極、陽極/有機正孔輸送層/有機発光層/電子輸送層/界面層/陰極。上記の層構成で、電子輸送層は素子の効率をさらに向上するためのものであり、有機発光層の上に積層される。この電子輸送層に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、

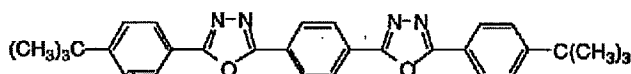
【0060】

【化7】



【0061】

【化8】



【0062】等のオキサジアゾール誘導体(Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年; Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, 1812頁, 1992年)やそれらをPMMA等の樹脂に分散した系(Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年)、又はn型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0063】また、同じく、上述の層構成で、界面層は陰極と有機層とのコンタクトを向上させるためのもので、芳香族ジアミン化合物(特願平5-48075号)、キナクリドン化合物(特願平5-116204号)、ナフタセン誘導体(特願平5-116205号)、有機シリコン化合物(特願平5-116206号)、有機リン化合物(特願平5-116207号)等が挙げられる。界面層の膜厚は、通常、2~100nm、好ましくは5~30nmである。界面層を設ける代わりに、有機発光層及び電子輸送層の陰極界面近傍に上記界面層材料を50重量%以上含む領域を設けてもよい。

【0064】尚、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極5、有機発光層4、有機正孔輸送層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に、本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0065】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

実施例1

図2に示す構造を有する有機電界発光素子による単純マトリクス型パネルを以下の方法で作製した。

【0066】50×50×1.1mmの大きさのガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積したものを、フォトリソグラフィ法と塩酸エッチングを用いて32本の陽極配線(2a)と2組の16本組の陰極配線取出し用のITO配線部分(5b、5c)を作製した。各陽極配線の長さは33.2mm、幅は0.4mm、ピッチは0.8mmとした。また、各陰極配線取出し部分の幅を0.4mm、ピッチを

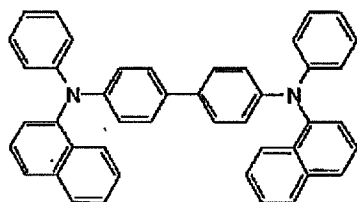
0.8mmとした。上記のように加工されたITO基板をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

【0067】有機正孔輸送層材料として、予め別々のセ

ラミックるつぽに入れた以下の2種類の芳香族アミン(I-11;表2)及び芳香族アミン(I-2;表1)をるつぽの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して2元同時蒸着を行った。

【0068】

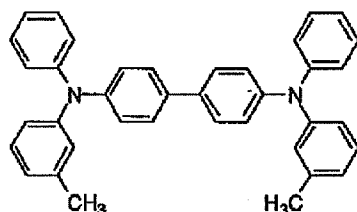
【化9】



(I-11)

【0069】

【化10】

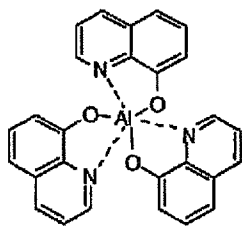


(I-2)

【0070】この時の芳香族アミン(I-11)のるつぽの温度は170~180℃の範囲で、芳香族アミン(I-2)のるつぽの温度は170~180℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 9×10^{-7} Torrで、蒸着時間1分30秒で膜厚60nmの芳香族アミン(I-2)が24重量%混合された有機正孔輸送層を得た。次に、有機発光層の材料として、予め別々のセラミックるつぽに入れた以下の2種類の8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体(E1)と亜鉛錯体(E2)を、るつぽの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して2元同時蒸着を行った。

【0071】

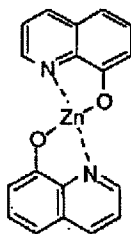
【化11】



(E1)

【0072】

【化12】



(E2)

【0073】この時のるつぽの温度は、アルミニウム錯体(E1)に対しては220~230℃の範囲で、亜鉛錯体(E2)に対しては230~240℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 8×10^{-7} Torrで、蒸着時間1分で、亜鉛錯体(E2)の混合濃度が28重量%で、膜厚75nmの有機発光層を得た。有機層を蒸着積層後、真空蒸着装置から取り出して、16本の陰極を配線するためにステンレス製シャドーマスクを上記素子に取り付けて、別の真空蒸着装置に設置して有機層の蒸着時と同様にして排気操作を行った。陰極としては、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚150nmで蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は 6×10^{-6} Torr、蒸着時間は3分30秒で光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10:1.2であった。このようにして16本の陰極配線(5a)を作製した。この陰極配線の長さは26.8mm、幅は0.4mm、ピッチは0.8mmとした。上記の単純マトリクスパネルの断面構造のX-X断面図及びY-Y断面図をそれぞれ図3及び図4に示すが、各陰極配線は予めITOで作製してある陰極配線取出し部(5b)と重なる部分(5c)を設けてあり、この部分(5c)によりコンタクトをとっている。

【0074】このようにして作製した有機電界発光素子による単純マトリクスパネルの各陽極配線(2)にプラス、各陰極配線にマイナスの直流電圧を印加して、32×16ドットの各ドットを発光させて、短絡や非発光等の欠陥ドット数を調べたところ欠陥ドットは全くなく、単純マトリクス型パネルとして文字表示やグラフィックス表示が可能であった。

【0075】比較例1

有機正孔輸送層に芳香族アミン（I-11）、有機発光層にアルミニウム錯体（E1）を、各々混合しない他は実施例1と同様にして32×16ドットの単純マトリクス型パネルを作製したところ、欠陥ドットの割合は44%であった。選択した以外のラインが発光して、意味のある文字表示はできなかった。

【0076】芳香族アミン（I-11）を2個のセラミックるつぽに入れ、同様にしてアルミニウム錯体（E1）も2個のセラミックるつぽに入れ、有機正孔輸送層と有機発光層を、各々、蒸着装置内で場所の異なる2個のるつぽから同一化合物を蒸着して上記と同様に32×16ドットの単純マトリクス型パネルを作製したが、欠陥ドットの数改善されなかった。

【0077】比較例2

有機正孔輸送層を芳香族アミン（I-11）のみで形成した他は、実施例1と同様にして32×16ドットの単純マトリクス型パネルを作製したところ、欠陥ドットの割合は16%であった。文字表示を行った場合、不必要なドットも発光して乱れた文字表示となった。このこと

から、有機発光層の混合のみでは不十分なことが判明した。

【0078】比較例3

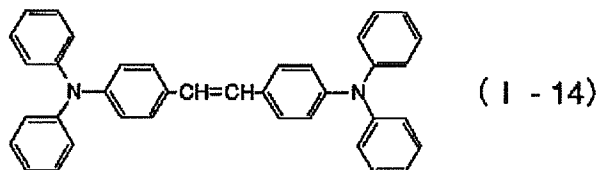
有機発光層をアルミニウム錯体（E1）のみで形成した他は、実施例1と同様にして32×16ドットの単純マトリクス型パネルを作製したところ、欠陥ドットの割合は6%であった。これらの欠陥ドットは非発光であるが、完全には短絡はしておらず、有機発光層のみリークしていると考えられる。結果として、文字表示を行った場合、非発光のドットにより低品質の文字表示しか得られなかった。このことから、有機正孔輸送層の混合のみでは不十分なことが判明した。

【0079】実施例2

有機正孔輸送層において、芳香族アミン（I-2）の代わりに以下に示す芳香族アミン（I-14）を用いた他は、実施例1と同様にして32×16ドットの単純マトリクス型パネルを作製したところ、欠陥ドットは全く発生しなかった。

【0080】

【化13】

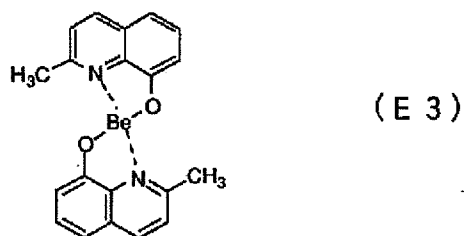


【0081】実施例3

有機発光層において亜鉛錯体（E-2）の代わりに以下に示すベリリウム錯体（E3）を用いた他は実施例1と同様にして32×16ドットの単純マトリクス型パネルを作製したところ、欠陥ドットは全くみられなかった。

【0082】

【化14】



【0083】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、陽極、有機正孔輸送層、有機発光層、陰極、が基板上に順次設けられ、しかも、有機正孔輸送層及び有機発光層に特定の化合物を混合して使用しているため、短絡等の欠陥のない大面積の光源や、表示欠陥のないマトリクス駆動形のドットパネルを得ることができる。従って、本発明の有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）の分野や

面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機やファクシミリの光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】本発明の有機電界発光素子を用いたパネルの平面図。

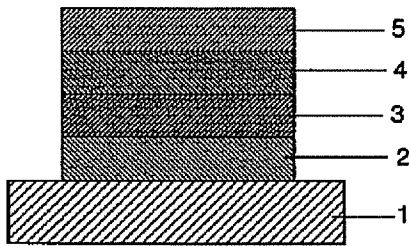
【図3】図2におけるX-X断面図。

【図4】図2におけるY-Y断面図。

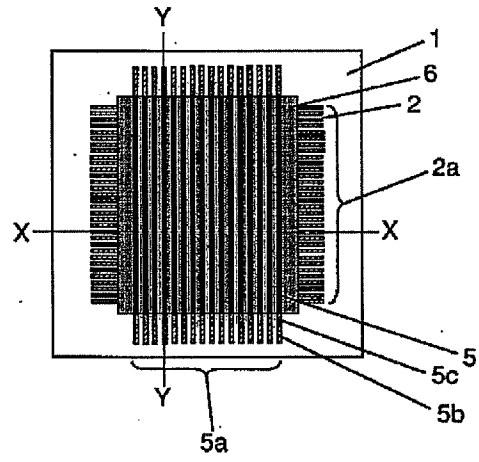
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 2 a 陽極配線ライン
- 3 有機正孔輸送層
- 4 有機発光層
- 5 陰極
- 5 a 陰極配線ライン
- 5 b 陰極配線取出し部
- 5 c 陰極と陰極配線取出し部の重なり部分
- 6 有機層

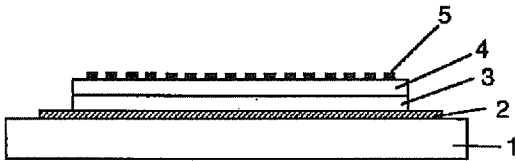
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

